

(5)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-001853

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

---

(51)Int.Cl.

B41N 3/00  
G03F 7/00

---

(21)Application number : 06-108063

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 23.05.1994

(72)Inventor : WALLS JOHN E  
WEST PAUL RICHARD

---

(30)Priority

Priority number : 93 67459 Priority date : 25.05.1993 Priority country : US

---

(54) LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE WITH HYDROPHILIC BARRIER LAYER OVERCOATED ON ALUMINUM SUPPORT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a printing plate with a more efficient barrier layer which has a stably treated and hydrophilic surface and imparts reliable adhesive properties to a negative or a positive radiation-sensitive skin to be applied following the hydrophilic surface.

CONSTITUTION: This lithographic printing plate comprises an aluminum support, an imaging layer which provides a lithographic printing face and a hydrophilic barrier layer to be introduced into a space between the aluminum support and the imaging layer. In addition, the lithographic printing plate is characterized by that the hydrophilic barrier layer contains a copolymer of 40-90 mol% vinylphosphonic acid and 10-60 mol% acrylamide.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3400095

[Date of registration] 21.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

## 特開平 7-1853

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 1 月 6 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B41N 3/00		8808-2H		
G03F 7/00	503	7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平 6-108063	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650 , ロチェスター, ステイト ストリート 3 43
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 5 月 23 日	(72) 発明者	ジョン イー. ウォールズ アメリカ合衆国, コロラド 80526, フォート コリンズ, インディペンデンス ロード 1506
(31) 優先権主張番号	067459	(72) 発明者	ポール リチャード ウエスト アメリカ合衆国, コロラド 80526, フォート コリンズ, リージェンシィ コ ート 1437
(32) 優先日	1993 年 5 月 25 日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外 3 名)
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)		

(54) 【発明の名称】アルミニウム支持体に上塗りする親水性障壁層を有する平板印刷版

## (57) 【要約】

【目的】処理された表面を親水性かつ安定にし、そして次ぎに塗布されるネガ型もしくはポジ型放射線感受性皮膜のために良好な接着性を与えるより効果的な障壁層を有する印刷版を提供する。

【構成】アルミニウム支持体、平板印刷面を提供することができる画像生成層、および前記アルミニウム支持体と前記画像生成層の間に挿入される親水性障壁層を含んで成る平板印刷版であって、前記親水性障壁層が、40~90モル%ビニルホスホン酸と10~60モル%アクリルアミドとのコポリマーを含んで成ることを特徴とする平板印刷版。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム支持体、平板印刷面を提供することができる画像生成層、および前記アルミニウム支持体と前記画像生成層の間に挿入される親水性障壁層を含んで成る平板印刷版であって、前記親水性障壁層が、40～90モル%ビニルホスホン酸と10～60モル%アクリルアミドとのコポリマーを含んで成ることを特徴とする平板印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一般的に平板印刷版の技術、特に、アルミニウム支持体を有する平板印刷版に関する。より具体的には、本発明は、アルミニウム支持体と平板印刷面を形成する画像生成層との間に挿入される親水性障壁層を有する平板印刷版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 平板印刷の技術は、油と水の不混和性に基づいており、選択的に油状材料もしくはインクが画像領域に保持され、選択的に水もしくはファウンテン ( fountain ) 溶液が非画像領域に保持される。適切に調製された面を水で湿らし、そしてインクを塗布すると、背景もしくは非画像領域は水を保持しインクをはじくが、画像領域はインクを受け入れ水をはじく。そして、画像領域上のインクは、その上に画像が生成される、紙、布等のような材料の表面に転写される。通常インクは、ブランケットと呼ぶ中間材に転写され、次ぎに画像を再生する材料の表面にインクを転写する。

【0003】 本発明が示唆する最も通常のタイプの平板印刷版は、アルミニウムベース支持体に塗布した感光性塗膜を有する。この塗膜は、露光される部分を有することにより光に対して感応し、現像処理中に除去されるように可溶性になることができる。このような版をポジ型と呼ぶ。反対に、露光される塗膜のその部分が硬化する場合、その版をネガ型と呼ぶ。両方の場合において、残っている画像領域は、インク-受容性もしくは親油性であり、非画像領域もしくは背景は、水-受容性もしくは親水性である。画像および非画像領域の違いは、良好な接触を保証するために減圧しながら版にフィルムを適用する露光過程において作られる。この版を、その後、光源（一部紫外線から構成される）に暴露する。ポジ型版を使用する場合では、版の画像に対応するフィルムの領域を、光が版に当たらないように不透明にするのに対し、非画像領域に対応するフィルムの領域を透明にし、後により可溶性になり除去される塗膜まで光を透過させる。ネガ型版を使用する場合では、逆である。画像領域に対応するフィルムの領域は、透明であり、一方、非画像領域は、不透明である。フィルムの透明領域下の塗膜は、光の作用によって硬化されるが、光が当たらない領域は、除去される。従って、ネガ型版の光硬化した表面は、親油性であり、インクを受け入れるが、現像液の作

用を介して除去される塗膜を有していた非画像領域は、不感脂化され、従って親水性である。

【0004】 ネガ型平板印刷版を悩ますより重大な問題の一つは、版の非画像領域から残留塗膜を、現像液が全て除去できないということである。残留塗膜が多く残ると、印刷処理中に背景感性が生じる場合がある。少なくとも、その影響は、ファウンテン溶液に必要な水の量を増加させる。さらに深刻な条件下では、インクが背景に付着し、ついには印刷した紙に付着し、それにより

10 「ティンティング ( tinting ) 」もしくは「トーンイング ( toning ) 」として知られている状態を生じる。極端に深刻な条件下では、背景中のインクが多すぎて「スカミング」と呼ぶ状態になる。

【0005】 アルミニウム支持体を有する平板印刷版の製造では、アルミニウム支持体と平板印刷面を形成する放射線感受性層との間に挿入される親水性障壁層を与えることは周知である。この障壁層は、主に、背景領域の親水性を改良し、それによりスカミングの様な問題を最少にするために用いられる。このような障壁層の形成に

20 使用するために、多種多様の材料が提案されている。障壁層を、アルミニウム板材料の表面に直接塗布することができ、もしくは障壁層を塗布する前に、アルミニウムを、研磨および／もしくは陽極処理することができる。そのような障壁層を形成するのに有用な多くの材料の実例は、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、珪酸塩、ジルコン酸塩およびチタン酸塩である。平板印刷版に用いられる親水性障壁層に関する多くの特許の中から包含されるものは、米国特許第2,714,066号、同3,181,461号、同3,220,832号、同3,265,504号、同3,276,868号、同3,549,365号、同3,902,976号、同4,090,880号、同4,153,461号、同4,376,814号、同4,383,987号、同4,399,021号、同4,427,765号、同4,427,766号、同4,448,647号、同4,452,674号、同4,458,005号、同4,492,616号、同4,578,156号、同4,689,272号、同4,935,332号、および欧州特許第190,643号である。

【0006】 ポリマー含有ホスホン酸基が、親水性障壁層を形成するのに特に有益であることが見出されており、そのようなポリマーの使用は、少なくとも次ぎの文献に記載されている：

( 1 ) 陽極処理されていないアルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸、ビニルホスホン酸およびアクリル酸のコポリマーもしくはビニルホスホン酸およびビニルアセテートのコポリマーの使用は、米国特許第3,220,832号明細書に提案されている。用いられるプロセスは、電流を使用しないものである。

【0007】(2) 陽極処理アルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸の使用は、米国特許第4,153,461号明細書に提案されている。用いられるプロセスもまた、電流を使用しないものである。

(3) 熱もしくは電気化学的プロセスのいずれかでアルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸および珪酸ナトリウムの混合物の使用は、米国特許第4,376,814号明細書に提案されている。

【0008】(4) パルス直流を用いる電気化学的プロセスでアルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸およびオキソ磷酸のような水溶性有機酸を含有する電解溶液の使用は、米国特許第4,383,897号明細書に提案されている。

(5) パルス直流を用いる電気化学的プロセスでアルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸のような水溶性多塩基有機酸の使用は、米国特許第4,399,021号明細書に提案されている。

【0009】(6) 熱プロセスにおいて、酸化アルミニウムの陽極皮膜を有する、もしくは有しないアルミニウムを処理するためのポリビニル磷酸および二価金属カチオンの塩の反応生成物の使用は、米国特許第4,427,765号明細書に提案されている。

(7) 直流電気化学的プロセスでアルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸およびオキソ磷酸のような水溶性有機酸を含有する電解溶液の使用は、米国特許第4,448,647号明細書に提案されている。

【0010】(8) 直流電気化学的プロセスでアルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸のような水溶性多塩基有機酸の使用は、米国特許第4,452,674号明細書に提案されている。

(9) 熱プロセスにおいて陽極処理アルミニウムを処理するための、ポリビニルメチルホスフィン酸の使用は、米国特許第4,458,005号明細書に提案されている。

【0011】(10) 電気化学的プロセスにおいてアルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸およびpH3~10の電解液を生成するのに十分な塩基の混合物の使用は、米国特許第4,578,156号明細書に提案されている。

(11) 酸化アルミニウム層を珪酸で処理し、その後、ポリマーもしくはコポリマーを含有する溶液で処理する熱プロセスにおいて、陽極処理アルミニウムを処理するための、ポリビニルホスホン酸、ビニルホスホン酸およびアクリル酸のコポリマー、ビニルホスホン酸および酢酸ビニルのコポリマーもしくはビニルホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマーの使用は、米国特許第4,689,272号明細書に提案されている。

【0012】(12) 熱もしくは電気化学的プロセスにおいて、酸化アルミニウムの陽極皮膜を有するもしくは有しないアルミニウムを処理するための、アクリルアミ

ドイソブチレンホスホン酸のホモポリマー、もしくはアクリルアミドイソブチレンホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマーの使用は、南アフリカ特許明細書第860,876号明細書に提案されている。

【0013】これまでに提案された親水性障壁層は有益であるが、処理された表面を親水性かつ安定にし、そして次ぎに塗布されるネガ型もしくはポジ型放射線感受性皮膜のために良好な接着性を与えるより効果的な障壁層の必要性が、当該技術分野において、依然として存在する。アルミニウムおよび酸化アルミニウムは、親油性でもなければ親水性でもない。これらは、両親媒性と呼ばれる。従って、アルミニウム表面、即ち印刷版の背景もしくは非画像領域を親水性にする必要性がある。障壁層は、親水性表面を与えるだけでなく、ジアゾ樹脂のような放射線感受性層の成分を、アルミニウムとの望ましくない相互作用から保護することもでき、そして、放射線感受性層の改良された接着性を提供することもできる。平板印刷プロセスの重要な関心事は、酸化もしくは感脂化に供しないこと、そして、表面の一部となるインク受容材料を持たないことにより、背景を清浄のままにする能力があるので、障壁層は安定な親水性表面を提供しなければならない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明が目指すところは、平板印刷工業の要求に、より効果的に合致する改良された障壁層を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明に従うと、平板印刷版は、アルミニウム支持体、親水性障壁層、および平板印刷面を提供することができる画像生成層を含んで成る。親水性障壁層は、直接アルミニウム支持体に接触し、アルミニウム支持体と画像生成層の間に挿入され、40~90モル%ビニルホスホン酸および10~60モル%アクリルアミドのコポリマーを含んで成る。

【0016】本発明の親水性障壁層を、熱もしくは電気化学的プロセスにより調製することができるが、電気化学的プロセスを用いると最適の結果が得られる。必須ではないが、親水性障壁層を塗布する前に、アルミニウム支持体が酸化アルミニウム皮膜を有していること、即ち、親水性障壁層を塗布する前にアルミニウム支持体が陽極処理されていることが好ましい。米国特許第4,689,272号明細書にあるような下引き層の形態、もしくは、米国特許第4,376,814号明細書にあるようなビニルホスホン酸のポリマーを有する混合剤の形態、のいずれの形態における珪酸塩の使用も、本発明では必要でない。

【0017】既に述べた従来技術によって指摘されるように、種々のビニルホスホン酸のポリマーを用いる、熱もしくは電気化学的プロセスを使用して親水性障壁層を平板印刷版に提供することは周知である。しかし、本発

明に従う、ビニルホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマーを含んで成る親水性障壁層の構成、およびそれによって与えられる多くの予期しない利点は、従来技術によって教示されていない。

【0018】本発明に用いるビニルホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマーは、主に、印刷版の背景領域の親水性を改良するのに役にたつ。それは、スカミングの傾向を減少し、巻き取りをより速くし、そして、良好な最初のプリントを生じることができる。また、背景領域の、化学的攻撃に対する耐性を改良する。ビニルホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマーの作用は、従来技術のポリビニルホスホン酸の作用と類似であるが、その性能は、予期しないほど優れており、驚くほど有益な利点を提供する。

## 【0019】

【具体的な態様】既に述べたように、アルミニウム支持体および親水性障壁層上塗りアルミニウム支持体を有する平板印刷版は、周知であり、商業ベースで広く使用されている。そのような版は、親水性障壁層を覆う少なくとも一種類の放射線感受性層を含んで成る。この版は、ネガ型、ポジ型のいずれにも成ることができる。

【0020】本明細書で用いる「アルミニウム」の語は、文脈から、純アルミニウムおよびアルミニウム合金を包含する。適切なアルミニウム合金は、シリコン、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、亜鉛、チタン、クロム、ニッケル等のいずれかを少量含有する合金を包含する。本発明の平板印刷版では、親水性障壁層が塗布されるアルミニウムは、平滑面を有することができる。即ち、その面を、機械的もしくは電気化学的技法により研磨しておくか、もしくは陽極処理しておくか、または研磨および陽極処理の両方で処理しておくことができる。アルミニウム表面を研磨および陽極処理の両方をすることが特に好ましい。

【0021】機械的および電解研磨方法の両方とも、周知であり、平板印刷版の製造において広く用いられている。通常、電解作用の研磨を用いると最適の結果が得られ、当該技術分野において、また電解研磨もしくは電解砂目立てとも呼び、平板印刷版製造の使用のために提案されている電解研磨は、多種多様の方法がある。例えば、電解研磨の方法は、米国特許第3,755,116号、同3,887,447号、同3,935,080号、同4,087,341号、同4,201,836号、同4,272,342号、同4,294,672号、同4,301,229号、同4,396,468号、同4,427,500号、同4,468,295号、同4,476,006号、同4,482,434号、同4,545,875号、同4,548,683号、同4,564,429号、同4,581,996号、同4,618,405号、同4,735,696号、同4,897,168号、および同4,919,750号。

74号の各明細書に記載される。

【0022】電解研磨の前に、アルミニウムの表面を清浄して、そこにあるオイル、汚れおよびグリースを除去する。ある電解研磨方法では、電極から酸電解質を通してアルミニウムに電流（通常交流）を通すことにより、その表面積を増加し、特定の面構造を形成するように、アルミニウムを処理する。典型的に、電解溶液を通して運ばれるアルミニウムは、2m以上ほどの幅を持つ薄い連続したウェブの形である。従って、電力および薬品消費に関して高い効率有し、同時に、反応副生成物（通常、スマット（smut）と呼ぶ）を付着する過度の形成物無しに適当な砂目形態を達成しながら、表面を研磨することが望ましい。スマットの存在が、侵略的なエッチ処理（研磨操作に統いて）を必要とし、そして、さらに望ましくない状態に表面を変える。従って、スマットの生成が最少になり、そして生成物がゆるく結合して容易に除去されるように、プロセスを操作することが非常に望ましい。

【0023】アルミニウムの電解研磨の実施では、硝酸もしくは塩酸を、それらのそれぞれのアルミニウム塩の混合剤中で用いることが典型的である。その他の酸および多くの他のタイプの薬剤もまた電解研磨浴において使用するものとして公知である。電極（最も一般的には炭素製）を、1.5cm～数cmの範囲の距離で、アルミニウムウェブに対して配置する。単相もしくは三相交流のいずれかを電解質に通し、溶液とアルミニウムとの間の界面で、置換反応が生じ、それによりアルミニウムが酸化されて、溶液中で溶解性である塩化物もしくは硝酸塩のいずれかを生成する。電流を使用しながらアルミニウムを除くことにより、特定の表面構造が得られる。温度、電解質濃度、流速および電極間隔のようなパラメータが、生成される表面構造の特性を決定するのに重要である。

【0024】本発明の新規な平板印刷版の製造では、米国特許第5,122,243号および同5,186,795号の各明細書に記載される二段階電解研磨プロセスを用いることが特に好ましい。このプロセスでは、塩酸および塩化アルミニウムを含んで成る溶液のような酸性電解溶液に、アルミニウムを浸漬している間、アルミニウムを電流に供する。第一段階の電流密度は、少なくとも第二段階と同じか、好ましくは実質的に第二段階よりも高いが、第一段階の処理時間および電流消費量は、第二段階よりも少ない。この方法は、実質的に穴が無いすばらしく均一な砂目を提供する。

【0025】研磨が完了するとき、アルミニウムを、硫酸および／もしくは磷酸のような酸を用いる陽極処理プロセスに供することができる。陽極処理プロセスは、陽極酸化層を形成するのに役に立ち、コントロールして、少なくとも0.3g/m<sup>2</sup>の層を形成するのが好ましい。アルミニウムを陽極処理する方法および平板印刷版

の製造にそれを使用することは、周知であるので、本明細書で詳しくは記載しない。

【0026】平板印刷方法において使用する、広範囲の種々の、画像を生成するのに適當な放射線感受性材料が知られている。いずれの放射線感受性層も適當であり、露光ならびに必要な現像および／もしくは定着の後、印刷に使用できる像様分布の領域を提供する。有用なネガ型組成物は、シアゾ樹脂、光架橋性ポリマーおよび光重合性組成物を含有するものを包含する。有用なポジ型組成物は、ベンゾキノンジアジド類およびナフトキノンジアジド類のような芳香族ジアゾキシド化合物を包含する。

【0027】平板印刷版に有用な放射線感受性材料は、ハロゲン化銀乳剤、米国特許第4,141,733号（1979年2月27日にGuillardに対して発行）明細書およびそこに引用される文献に記載されるキノンジアジド類（ポリマーおよび非ポリマー）、米国特許第3,511,611号（1970年5月12日にRauner等に対して発行）明細書およびそこに引用される文献に記載される感光性ポリカーボネート類、米国特許第3,342,601号（1967年9月19日にHoule等に対して発行）明細書およびそこに引用される文献に記載されるジアゾニウム塩、ジアゾ樹脂、シンナムーマロン酸およびそれ等と機能的に等価のもの等、並びに、米国特許第4,139,390号（1979年2月13日にRauner等に対して発行）明細書およびそこに引用される文献に記載される感光性ポリマー、ポリカーボネート、およびポリスルホン酸塩を包含する。

【0028】ネガ型平板印刷版の特に重要なクラスは、ジアゾ樹脂の使用に基づくものである。放射線感受性層は、典型的に、ジアゾ樹脂、ポリマーバインダーおよび着色剤、安定剤、露光指示薬、界面活性剤等のようなその他の成分を含んで成る。特に有用なジアゾ樹脂は、例えば、p-ジアゾジフェニルアミンおよびパラホルムアルデヒドの縮合生成物、3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンおよびパラホルムアルデヒドの縮合生成物、並びに米国特許第3,679,419号、同3,849、392号、および同3,867,147号の各明細書のジアゾ樹脂を包含する。このようなジアゾ樹脂と

$$\begin{array}{c}
 \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{S} \\ \text{---} \end{array} \text{---OCCH}_2\text{CH}_2\text{---OCCH=CH---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---CH=CH---C---O---}
 \end{array}$$

〔0033〕の反復単位を含んで成る。このタイプのその他の特に有用なポリマーは、ジメチル-3, 3'-〔(ソジオイミノ)-ジスルホニル〕ジベンゾエートおよびジメチル-5-ソジオスルホイソフタレートのようなモノマーから誘導されるイオン性成分を組み込んだものである。その様なポリマーの例は、ポリ〔1, 4-

一緒に使用する、特に有用なポリマーバインダは、例えば、米国特許第4, 652, 604号、同4, 741, 985号および同、4, 940, 646号の各明細書に記載されるアセタールポリマーである。

【0029】本発明の好ましい態様では、平板印刷版の放射線感受性層は、ジアゾ樹脂および米国特許第5,169,897号(1992年12月8日発行)明細書に記載される二元性アセタールポリマーを含んで成る。米国特許第5,169,897号の二元性アセタールポリマーは、一方が、非置換あるいはアルキルもしくはヒドロキシルアルキル基で置換され、他方が、芳香族もしくは複素環成分で置換される二つの6員環アセタール基を含む反復単位を含んで成る。

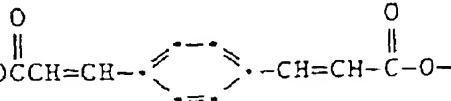
【0030】本発明のさらに好ましい態様では、平板印刷版の放射線感受性層は、ジアゾ樹脂および米国特許第5,169,898号(1992年12月8日発行)明細書に記載される酸置換した三元アセタールポリマーを含んで成る。米国特許第5,169,898号の酸置換した三元アセタールポリマーは、一つが、非置換あるいはアルキルもしくはヒドロキシルアルキル基で置換され、もう一つが、芳香族もしくは複素環成分で置換され、三番目が、酸基、酸置換したアルキル基もしくは酸置換したアリール基で置換される三つの6員環アセタール基を含む反復単位を含んで成る。

【0031】ネガ型平板印刷版の、二番目に特に重要なクラスは、放射線感受性光架橋性ポリマーの使用に基づくものである。この目的に特に有用な光架橋性ポリマーは、ポリマー主鎖の一体部分として感光性基  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$  を含んでいるもの、特に、p-フェニレンジアクリレートポリエステルである。これらのポリエステルは、例えば、米国特許第3,030,208号、同3,622,320号、同3,702,765号および同3,929,489号明細書に記載されている。このような光架橋性ポリマーの典型的な例は、ジエチルp-フェニレンジアクリレートおよび1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサンから調製されるポリエステルであり、次式：

[0 0 3 2]

〔化 1 〕

40



シクロヘキシレンービス(オキシエチレン) - p-フェニレンジアクリレート] - コ - 3, 3' - [(ソジオイミノ)ジスルホニル]ジベンゾエートおよびボリ[1, 4-シクロヘキシレンービス(オキシエチレン) - p-フェニレンジアクリレート] - コ - 3, 3' - [(ソジオイミノ)ジスルホニル]ジベンゾエート - コ - 3 -

ヒドロキシイソフタレートを包含する。

【0034】ネガ型平板印刷版の、三番目に特に重要なクラスは、いわゆる「二重層」版である。平板印刷版のこのタイプでは、ジアゾ樹脂を含有する放射線感受性層が、陽極処理したアルミニウム支持体を被覆し、そして、光架橋性ポリマーを含有する放射線感受性層が、ジアゾ樹脂を含有する層を被覆する。このような二重層は、例えば、英國特許第1274017号明細書に記載されている。これらは、ジアゾレジンを含有する放射線感受性層が、光架橋性ポリマーを含有する放射線感受性層よりも非常に強固に多くの陽極処理したアルミニウム支持体に接着する点において有利である。従って、ジアゾ樹脂組成物の良好な接着性能を損なうことなく、光架橋性ポリマーにより性能が高められる。

【0035】本発明の平板印刷版では、親水性障壁層は、40～90モル%ビニルホスホン酸および10～60モル%アクリルアミドのコポリマーから形成される。このコポリマーは、アルミニウム表面の熱もしくは電気化学的処理のいずれにおいても著しく効果的であることが見出された。70～85モル%ビニルホスホン酸および15～30モル%アクリルアミドのコポリマーにより最適の結果が得られる。

【0036】このコポリマーを調製する適当な方法は、適当な溶媒中のアクリルアミドおよびAIN（アソビスイソブチロニトリル）を、約80℃に加熱されているビニルホスホン酸の溶液に、2～3時間かけて、滴下することである。生成する反応混合物から、このポリマーが沈殿し、吸引濾過することにより、微細な白色粉末として分離される。

【0037】本発明の平板印刷版では、ビニルホスホン酸／アクリルアミドコポリマーを含んで成る親水性障壁層が、アルミニウム支持体を直接被覆する。即ち、アルミニウム支持体とビニルホスホン酸／アクリルアミドコポリマー層との間には、珪酸塩層もしくはその他の材料の層は、挿入されていない。対照的に、米国特許第4,689,272号明細書では、珪酸塩層が、アルミニウム支持体を被覆し、そしてビニルホスホン酸ポリマーの層が珪酸塩層を被覆する。このように、二つの層を使用することは、結果としてより複雑で、コストのかかるプロセスを生じる。

【0038】親水性障壁層で被覆されたアルミニウム表面を、機械的もしくは電気化学的研磨をしても良く、そして陽極処理をしても良くもしくはしなくても良い。ビニルホスホン酸／アクリルアミドコポリマーを、熱的もしくは電気化学的のいずれで塗布しても良い。熱的プロセスでは、アルミニウムを、単に、ビニルホスホン酸／アクリルアミドコポリマーの水溶液に浸漬し、それにより、アルミニウム表面上に薄い親水性障壁層を形成する。化学的プロセスでは、アルミニウムを、ビニルホスホン酸／アクリルアミドコポリマーの電解溶液に浸漬し

ながら、電流を流す。いずれの場合も、約1～約5g/1のコポリマーを含有する水溶液が、適当であり、温度は、80℃を超えるレベルで維持する方が良い。熱プロセスでは、有効な処理時間は、少なくとも約5秒、より好ましくは少なくとも約10秒、そして最も好ましくは少なくとも約20秒である。60秒を超える処理時間は、それより短い処理時間以上の何等の機能的利点を与えない。電気化学的プロセスでは、直流が好ましいが、必要ならば、交流を使用しても良い。5ボルト程度の低い電圧の直流が有効である。電圧を高めると、親水性および化学的エッチの両方に關して、表面を改良する。

10 150ボルトを超える電圧の直流は、著しい親水性表面を与えるが、次ぎに塗布する皮膜に対する接着性を減じることを示し始める。好ましい範囲は、約10～約120ボルトの直流であり、最も好ましい範囲は、約20～70ボルトの直流である。電気化学的プロセスに必要な時間は、典型的に約5～約50秒の範囲であり、好ましくは、約10～約30秒の範囲である。

【0039】  
20 【実施例】次ぎの実施例により、本発明をさらに説明する。

#### 準備例 I

コンデンサー、機械攪拌機および添加漏斗を備えた12リットルフラスコに純度90%を有するビニルホスホン酸1.35kg(12.5モル)をいれた。酢酸エチル1リットル(89.8g)を加え、生じた溶液を窒素下で攪拌し、ゆるやかに還流して加熱した。2時間かけて、アクリルアミド222g(3.12モル)、アソビスイソブチロニトリル40g(0.24モル)および酢酸エチル3.5リットル(3143g)の溶液を、添加漏斗を介して、反応容器に加えた。アクリルアミド溶液を添加すると、微細な白色沈殿が生成した。アクリルアミド溶液の添加後、攪拌および加熱を、さらに3時間継続し、その後、反応混合物を室温まで冷却し、減圧濾過を用いて沈殿物を集めた。生成物を酢酸エチル1リットルで洗浄し、35℃で24時間乾燥した。1679gの収量を得た。微細な白色粉末の元素およびNMR分析により、生成物が、ビニルホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマー(モル比、約80:20)であることを確認した。

【0040】準備例 II  
コンデンサー、機械攪拌機および添加漏斗を備えた12リットルフラスコに純度90%を有するビニルホスホン酸1.18kg(10.93モル)をいれた。アセトニトリル1リットル(78.7g)を加え、生じた溶液を窒素下で攪拌し、ゆるやかに還流して加熱した。2時間かけて、アクリルアミド334g(4.69モル)、t-ブチルパーオクトエート(t-butylperooctoate)50gおよびアセトニトリル4.0リットル(3148g)の溶液を、添加漏斗を介して、反応容器に加えた。アクリ

ルアミド溶液を添加すると、微細な白色沈澱が生成した。アクリルアミド溶液の添加後、攪拌および加熱を、さらに3時間継続し、その後、反応混合物を室温まで冷却し、減圧濾過を用いて沈澱物を集めた。生成物を酢酸エチル1リットルで洗浄し、35℃で24時間乾燥した。164.4gの収量を得た。微細な白色粉末の元素およびNMR分析により、生成物が、ビニルホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマー（モル比、約70:30）であることを確認した。

#### 【0041】準備例Ⅲ

コンデンサー、機械攪拌機および添加漏斗を備えた4リットルフラスコに純度90%を有するビニルホスホン酸1kg（9.2モル）をいれた。水200gを加えた後、生じた溶液を窒素下で攪拌し、90℃まで加熱した。4時間かけて、アクリルアミド164.4g（2.32モル）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロリド28.8g（21.2ミリモル）および水200gの溶液を、8等分して、30分間隔で添加漏斗を介して、反応容器に加えた。アクリルアミド溶液の添加完了後、攪拌および加熱を、さらに3時間継続し、そして、反応混合物（大変、粘性のある、約70%固形分の均一な溶液）を室温まで冷却した。元素およびNMR分析により、生成物が、ビニルホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマー（モル比、約80:20）であることを確認した。

#### 【0042】準備例Ⅴ

コンデンサー、機械攪拌機および添加漏斗を備えた4リットルフラスコに純度90%を有するビニルホスホン酸876g（8.06モル）をいれた。水200gを加えた後、生じた溶液を窒素下で攪拌し、90℃まで加熱した。3時間かけて、アクリルアミド245.2g（3.46モル）、アゾビスイソブチロニトリル25g（0.15モル）およびメタノール400gの溶液を、13等分して、15分間隔で添加漏斗を介して、反応容器に加えた。アクリルアミド溶液の添加完了後、攪拌および加熱を、さらに2時間継続し、そして、反応混合物（大変、粘性のある、約65%固形分の均一な溶液）を室温まで冷却した。元素およびNMR分析により、生成物が、ビニルホスホン酸およびアクリルアミドのコポリマー（モル比、約70:30）であることを確認した。

#### 【0043】例1

100リットルタンクを、蒸留水でいっぱいに満たし、準備例1に従って調製されたビニルホスホン酸/アクリルアミドコポリマー200gをタンクに加え、溶解するまで攪拌した。この溶液を85℃まで加熱した。アルミニウム板（36cm×68cm）を水性アルカリ性予備洗浄溶液中で脱脂して、ミル（mill）オイルを除去し、すすいで中和し、そして、0.32のR. 値 [R. 値は、ANSI/ASME Standard B46.1-1985に規定される。R. (荒さ平均であり、ま

た中心線算術平均としても知られている)は、サンプリング長さ内で採られ、そしてグラフ中心線から測定した、測定した断面高さ偏差の絶対値の算術平均である]を有する砂目立てした表面を生じるのに十分なように、塩化アルミニウムおよび塩酸を含有する水性浴中で交流を使用して電解研磨に供した。研磨の後、この板をすすいで、2.5g/m<sup>2</sup>の酸化重量%を生成するのに十分な様に、硫酸を含んで成る浴中で陽極処理した。最後に、この板をすすいで、ビニルホスホン酸/アクリルアミドコポリマーを含有する温浴中に20秒間、浸漬した。この板を浴から除き、蒸留水で30秒間洗浄し、60℃で5分間、乾燥した。

【0044】米国特許第5,169,898号明細書の例3に記載する放射線感受性塗膜を、ビニルホスホン酸/アクリルアミドコポリマーを含有する障壁層上に塗布し、この版を暴露し、現像し、すすいで、仕上げ処理をして、Dahlgren dampening systemを備えたMieble単色シート供給印刷機にかけた。使用したインクは、プロセスブラックであり、ファウンテン溶液（Printer Service Corporation, Newark, New Jerseyから市販されているPRISCO Fountain Solution 2351）は、イソプロパノールを含まないが、むしろアルコール置換を含んだ。版に対するファウンテン溶液の計量を、メトリングロール（metering roll）で行い、1分間当たりの回転数（rpm）の相対パーセントとして測定した。100%で、ロールは、最大溶液を版に供給し、良好な印刷のためにには、水が多すぎる。しかし、版表面のいくらかは、感脂化する傾向を有するので、水レベルを増加することが必要である。この調整をしないと、版は、背景にインクを受けつけ、印刷される媒体面上に低濃度のティント（tint）を印刷する。反対に、0%にセットすることは、ロールが回転せず、ファウンテン溶液が版に供給されないことを意味する。この場合、版は、面全体にインクを受けつけ、スカミングを生じる。理想的で好ましい条件は、印刷される媒体の背景に望ましくない濃度を印刷することなく、可能な最も低い水のセッティングで、版を刷ることである。この条件が、より高いインク量、良好なトラッピング、少ないインクのブリード（bleed）、より乾燥したペーパー、より少ないインクの乳化、並びに、全体的にバランスの取れた、一定の印刷環境を可能にする。

【0045】それぞれの条件で100枚印刷して、メトリングロールを56%にセットし、二装置増分のセッティングを下げることにより、試験を行った。これを、背景の印刷において、インクが観察されるまで続けた。第一感度での読みは、32%であった。版が、インクでべったりとなる点で、メトリングロールを止めた。セッティングを56%に戻し、メトリングロールを回した。背景感度無しに、版が受け入れ可能な印刷を提供するまで、シート数を計測した。この場合、6枚を必要とし

た。試験サイクルを再び繰返し、32%が、背景が感度を有することになるポイントであることを見出した。受け入れ可能な印刷品質（デンシトメーターで測定した濃度≤0.02単位）のために、再度、6枚を必要とした。

【0046】皮膜されていない支持体に、インクを塗ることにより、上記と同じ支持体を品質的に評価した。この表面は、水、仕上げ剤もしくはその他のいずれの保護手段なしに約10cm<sup>2</sup>に塗布されているインクを有した。インク除去の速度および容易さを、水を表面に塗布したとき、記録した。インクを全て除去するのに、5~7秒かかったことが観察された。

【0047】例2

処理されている版を陽極とし、10cmの距離で取り付けられている対立する面を陰極とするように、障壁層のを形成時に直流電圧（VDC）を適用したこと以外は、例1に記載したのと同じように、版を製造した。30V

D Cの電位を10秒間適用した。処理した版を、蒸留水ですすぎ、60℃で5分間乾燥した。この版もまた例1に記載したように評価し、それによって、背景感度が明かになる前に、24%のセッティングを必要としたことが、観察された。受け入れられる印刷に戻るために、3枚を必要とした。繰り返すと、感度が生じる前に、再度24%を与え、受けいられる印刷のために4枚を必要とした。乾燥インク試験は、水が表面に接触すると、直ちにインクが全て除去されることを立証した。

10 【0048】例3~8

次ぎの表Iは、上記の準備手順の一つもしくは他のいずれか（本発明を説明する）で調製されたコポリマーの評価から得られた結果を概括する。アクリルアミドに対するビニルホスホン酸のモル比を、表Iに明記した。

【0049】

【表1】

例 No	準備手順	(VPA:AA)	VDC**	第一サイクル		第二サイクル		乾燥インク***
				セッティング% 枚数#	セッティング% 枚数#	セッティング% 枚数#	タイプ 時間	
3	II	60:40	なし	34	7	34	8	全部 10
4	III	80:20	あり	26	4	28	4	全部 3
5	IV	70:30	なし	28	5	28	7	全部 5
6	I	90:10	なし	34	6	36	7	全部 6
7	IV	80:20	あり	24	3	24	4	全部 4
8	III	60:40	あり	26	5	26	6	全部 6

\* VPA は、ビニルホスホン酸を表わす。AA は、アクリルアミドを表わす。  
\*\* VDC は、直流電圧を表わす。評価は全て 30 VDC でなされた。  
\*\*\* 乾燥インク試験の時間は、インクが除去されるのに必要な秒数である。

【0050】表 I に報告したデータは、例 3～8 のそれにおいて、24～36% の最少の水セッティング範囲および 3～8 枚後に提供される受け入れ可能な印刷を有する良好な結果が得られたことを示す。次ぎの比較例は、従来用いられた親水性障壁層と比較して、本発明の親水性障壁層の優れた特性を説明する。

#### 【0051】比較例 1

本比較例は、熱的プロセスにより調製し、米国特許第 4,153,461 号明細書に教示するポリビニルホスホン酸からなる親水性障壁層を用いた。ビニルホスホン酸とアクリルアミドとのコポリマーの代わりに、親水性

40 障壁層として、ポリビニルホスホン酸を用いたこと以外は、例 1 と同じように、平板印刷版を調製し、評価した。第一サイクルでは、背景感度が観察される前に、ファウンテン溶液セッティングを 40% の値に減らした。第二サイクルでは、べた塗になるように 0% までセッティングを下げた後、背景感度が観察される前に、セッティングを 44% に下げた。この試験で得られた 40% および 44% の値は、例 1 で得られた 32% の値よりもかなり高い。乾燥インク試験は、12 秒後にインクを完全に除去し、これもまた例 1 で得られた結果よりも劣っていたことを示した。

50

## 【0052】比較例2

本比較例は、電気化学的プロセスにより調製し、米国特許第4,452,674号明細書に教示するポリビニルホスホン酸からなる親水性障壁層を用いた。ビニルホスホン酸とアクリルアミドとのコポリマーの代わりに、親水性障壁層として、ポリビニルホスホン酸を用いたこと以外は、例2と同じように、平板印刷版を調製し、評価した。第一サイクルでは、背景感度が観察される前に、ファウンテン溶液セッティングを36%に下げた。第二サイクルでは、べた塗になるように0%までセッティングを下げた後、背景感度が観察される前に、セッティングを38%に下げた。この試験で得られた36%および38%の値は、例2で得られた24%の値よりもかなり高い。乾燥インク試験は、9秒後にインクを完全に除去し、これもまた例2で得られた結果よりも劣っていたことを示した。

## 【0053】比較例3

本比較例は、熱的プロセスにより調製し、米国特許第2,714,066号明細書に教示する珪酸ナトリウムからなる親水性障壁層を用いた。ビニルホスホン酸とアクリルアミドとのコポリマーの代わりに、親水性障壁層として、珪酸ナトリウム (Na:O:SiO<sub>2</sub> が、1:2.5) を用いたこと以外は、例1と同じように、平板印刷版を調製し、評価した。第一サイクルでは、背景感度が観察される前に、ファウンテン溶液セッティングを

48%の値に減らした。第二サイクルでは、べた塗になるように0%までセッティングを下げた後、56%で、この版は感度を示した。背景が、ティンティング無しに印刷することを観察する前に、セッティングを64%に上げなければならなかった。この試験で得られた48%および64%の値は、例1で得られた32%の値よりもかなり高い。乾燥インク試験は、20秒後にインクを完全に除去し、これもまた例1で得られた結果よりも劣っていたことを示した。

## 【0054】比較例4

本比較例は、電気化学的プロセスにより調製し、米国特許第3,902,976号明細書に教示する珪酸ナトリウムからなる親水性障壁層を用いた。ビニルホスホン酸とアクリルアミドとのコポリマーの代わりに、親水性障壁層として、珪酸ナトリウム (Na:O:SiO<sub>2</sub> が、1:2.5) を用いたこと以外は、例2と同じように、平板印刷版を調製し、評価した。第一サイクルでは、背景感度が観察される前に、ファウンテン溶液セッティングを38%の値に減らした。第二サイクルでは、べた塗になるように0%までセッティングを下げた後、背景感度を観察する前に、セッティングを42%まで下げた。この試験で得られた38%および42%の値は、例1で得られた24%の値よりもかなり高い。乾燥インク試験は、12秒後にインクを完全に除去し、これもまた例2で得られた結果よりも劣っていたことを示した。